

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-1153

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/58			C 0 2 F 1/58	T
C 1 2 H 1/14			C 1 2 H 1/14	
// A 2 3 F 3/20			A 2 3 F 3/20	
A 2 3 L 2/42			A 2 3 L 2/00	N
2/00				V

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-189684

(22) 出願日 平成7年(1995) 6月21日

(71) 出願人 595069251

有限会社祥栄

東京都町田市成瀬台3丁目39番地5

(72) 発明者 川崎 博信

東京都町田市成瀬台3丁目39番地5

(54) 【発明の名称】 導電体表面で活性化した水素を用いた溶存酸素の除去法

(57) 【要約】

【目的】この発明は水溶液中に水不溶性の導電体を入れ、これに水素ガスを吹き込みつつ導電体に電気エネルギー又は振動エネルギー乃至その双方のエネルギーを加えて、吹き込まれた水素を活性化し、水溶液中の溶存酸素を水に変化させて除去するためのもので、これによってビール、果実や野菜のジュース、茶、牛乳等の飲料に適用すれば、これらを長期間にわたって変質させないで保存することができる。また水道水に適用すれば人体に有害なオゾン、活性酸素等が除去されて無害化することができ、ボイラー、スチーム等ではこの水を循環水に使用すれば腐食が抑制されその耐久性を延ばすことができる。

【構成】水溶液中に水素ガスを吹き込み器とその近傍に水不溶性の導電体を設置し、これに電気エネルギー又は振動エネルギー乃至その双方のエネルギーを加えつつ水素ガスを吹き込み水溶液中の溶存酸素と反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶液中に水不溶性の導電体を入れ、これに水素ガスを吹き込みつつ導電体に電気エネルギー又は振動エネルギー、場合によりこれら双方のエネルギーを加えて、吹き込まれて導電体表面に吸着した水素を活性化し、水溶液中の溶存酸素と反応させこれを水に変化させる、導電体表面で活性化した水素を用いた溶存酸素の除去法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水溶液中に水不溶性の導電体を入れ、これに水素ガスを吹き込んで活性化し溶存する酸素を除去する方法に関するものであるが、水溶液としてビール、果実、野菜のジュース、茶、牛乳等の飲料に適用すれば飲料を長期間にわたって保存でき、水溶液として水道水に適用すれば人体に無害なものにでき、またボイラー、スチーム等の金属部分の腐食を抑制する循環水とすることができる。導電体の材料は水不溶性の金属、炭素あるいは金属の酸化物から選ぶことができる。水溶液中に吹き込まれた水素は一部溶解して導電体表面に吸着するので、導電体に電気エネルギー又は振動エネルギー、乃至はこれら双方のエネルギーを加えると活性化することができ、これが溶存酸素と反応して水に変化させて除去できる。導電体の種類、加えるエネルギーによっては連続処理が可能であり産業上の利用価値は大きい。未反応の水素は循環使用できるので、その必要量は水溶液中に溶解する量と溶存する酸素と化学的に反応する当量分で足りきわめて経済的である。

【0002】

【従来の技術】 水溶液中に溶解した酸素は例えば水中に生存する生物にとっては必要欠くべからざる重要な物質であるが、物を長期間にわたって変質させないで保存するとか、金属を腐食させないとかいう観点にたつと有害な物質であり、また水道水中には人体に害を及ぼすオゾン、過酸化物質等の活性酸素が溶解しており、これらは有害物質として除去することが好ましい。従来の技術であればこれに還元剤を加えて除去することは可能であるが、還元剤に含まれる他の物質が水溶液中に残存することになり、特に食品品に関しては好ましいことではなかった。一方水素ガスを吹き込むことも考えられるところであるが、常温でそのままでは溶存酸素と反応せず除去することは困難であった。水素ガスと酸素ガスは白金を触媒とすると常温でも反応すること、又水素を水の中に吹き込む場合白金片があるとその上でプロトンが生成することが研究されていたが、水素ガスを水溶液中に吹き込んで工業的に溶存酸素を除去しようなどとは考えられていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 長期間にわたって変質させないで保存することが必要なものとして、例えばビ

ールに関しては「ビールは性質として新しいほど良い」といわれ、これまでもビールを如何に新鮮に保つか数々の工夫がなされてきた。通常ビールは酵母、温度、直射日光、酸素等の影響で品質が変化し、つくりたての樽生ビールの微妙な風味、香りが損なわれていく。酵母、温度、直射日光等についてはほとんど十分な対応がなされ、それなりの効果をあげてきた。酸素については、これが存在するとビールに含まれるメラノジ色素が酸化されて色が濃くなり、タンパク質が酸化されてタンニンや苦味物質と結合したりして、更に酸化が進むと酸化臭とよばれる臭いが発生して風味、香りがおちてくる。保存のため容器に充填するには容器内の空気（酸素）に換えて炭酸ガスを加圧したままビールを充填している。しかし酸素は常温でビール中に数mg/l溶解しており、これを除去することは従来の技術ではできなかったもので、この溶存酸素がビールの成分を変質させその風味、香りを損なうことは止むを得ないことであった。また同様に果実、野菜ジュース、牛乳等についても溶存酸素を除去しようなどとは全く考えられておらず、容器に詰めても短期間で変質し、新鮮なものとは味、香りにおいて劣化してくるので賞味期間を短くせざるをえなかった。水道水についてはもともとある溶存酸素の他に、殺菌のため用いられたオゾンあるいは過酸化物質が活性酸素として含まれることになり、これらがある濃度以上になると人体に害を及ぼすことになるので、その除去法が問題になっている。またボイラー、スチーム等の循環水に用いられる場合溶存酸素がその金属部分を腐食するのでこれを除去することが課題である。

【0004】

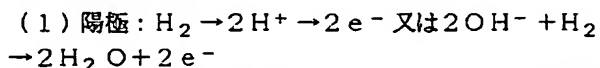
【課題を解決するための手段】 本発明者は先に上記のような課題を解決するための手段として、プラズマ状態で活性化した水素ガスを水溶液中に吹き込んで溶存する酸素と反応させこれを除去する方法を開発したが、更に水素は予め活性化しなくとも、吹き込んだ後適当な方法で活性化して溶存する酸素と反応させこれを除去できないか研究を行い本発明を完成させた。水溶液中に水素を吹き込むと一部は溶存水素となり、一部は気体のまま気泡となりやがて系外に持ち出される。なお溶存水素も時間と共に一部は気体となり又気泡中の水素も一部は溶存水素となるように一種の可逆平衡状態を保っていると考えられる。水溶液中に溶存の酸素及び水素が共存しても常温ではほとんど反応しない。どちらか又は双方が活性化した状態では接触すると急激に反応して水に変化する。ここでいう活性化した状態とはイオン又はラジカルになった状態にすればよいと考えられる。種々検討した結果、水溶液中に特定の導電体を入れ水素ガスを吹き込みつつ電気エネルギーあるいは振動エネルギー乃至その双方のエネルギーをくわえると、溶存の水素あるいは酸素が一時的にイオン又はラジカルになると考えられ、溶存の酸素が速やかに水となって除去されることが認められ

た。本発明に用いる導電体とは水不溶性の金属、炭素あるいは金属の酸化物で、振動エネルギーのみを加える場合にはイオン化傾向が水素より貴な金属として金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム等乃至これらの合金を用いることができる。水素より貴であっても、銅、水銀等は水に微量溶解し、特に飲料を対象とした場合有害物質となるので好ましくない。イオン化傾向が水素より貴ということは水素過電圧が小さく金属に水素が接触した場合、水素の方がイオンになり易いということである。従って金属表面に溶存の水素と酸素が吸着すると、水素がイオン化してプロトンに、金属はマイナスに帯電して金属中を電子が移動して吸着した酸素に電気を与えアニオンとなる。水溶液中で水素のプロトンと酸素のアニオンが結合して水となって離脱する。金属に振動エネルギーを加えれば離脱が促進され反応が加速される。振動でも特に超音波振動エネルギーを加えると水素過電圧が下がってよりイオン化し易くなる。水素過電圧に影響を与える超音波エネルギーは1 kHz以上好ましくは10 kHz以上の周波数で、1 MHz以上ではエネルギー効率が下がるので、10 kHz以上1 MHz以下の周波数の超音波を加えることが好ましい。又金属の形状としては、表面積が大きくなるよう粉末状、箔状、多孔質にすると良い。又水素過電圧が大幅に下がる場合も認められている。例えば白金単体よりは白金めっき（多孔質）、白金黒（粉末）の方が水素過電圧が小さい。又担体として炭素、セラミック、樹脂等上記金属をめっき乃至蒸着させたものも使用できる。導電体は固定してもよいが、粉末状、箔状の場合は固定せず流動層型に自由に流動出来るようにしておけば反応はより加速される。導電体に電気エネルギーを加えるにはこれに直流又は交流の電圧を加えればよい。導電体の材料としては上述の金属の他に不溶性電極に用いられる金属、炭素或いは金属の酸化物が使用できる。即ちニッケル、コバルト、タングステン、モリブデン、チタン、タンタル、ニオブ、等、或いはこれら金属と上述金属の1種又は2種以上の合金、導電性の炭素、又導電性金属酸化物として鉄、タングステン、ルテニウム、パラジウム等の酸化物を使用することが出来る。直流の電圧を加える場合、水溶液中に電解質を含み電気抵抗が低いと電流が流れる。陽極では表面に吸着した水素がイオン化してプロトンとなり、又陽極に引き寄せられた水酸イオンが放電する際に吸着した水素と反応して水を生成する。陰極では引き寄せられた水素のプロトンが放電する際に吸着した酸素と反応して水を生成する。水素が過剰に吹き込まれている場合には陰極に吸着する酸素は少なく殆どは陰極に引き寄せられた水素プロトンが放電して水素ラジカルが生成すると考えられる。このラジカルは寿命が短くラジカル同志接触すれば水素分子となるが、溶存酸素と接触すれば直ちに反応して水に変化する。加えるべき電圧は極間の電気抵抗、液のpH、温度

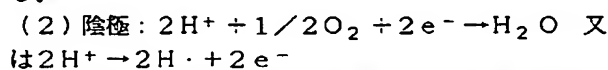
等各種の条件に影響されるが、いずれにしてもこの系の水素がイオン化できる以上の電圧を加える必要がある。通常2 V以上5～50 Vが好ましい電圧範囲である。50 V以上になると水素と酸素の反応以外に副次的な反応が、例えば水溶液中の成分の化学変化がおこって好ましくない。本発明においては水素吹き込み口近傍に陰、陽両極を少し距離をおいて設置すればよい。但し一般的に飲料、水道水等は電気抵抗が高く直流の電圧をかけてもなかなか電流が流れない。これに対して交流特に高周波の電圧をかけると、液抵抗が下がって電流が流れるようになる。周波数としては1 kHz以上好ましくは10 kHz以上がよい。周波数が非常に高くなると水素が折角イオン化してもこれが離脱する前に極が変わって極に捕捉されるので見かけ上電圧をかけないのと同じこととなって効果が認められない。電極表面の流速を上げてイオンの拡散速度を大きくするのも一つの手だてであるが、特に高周波になると電極の陰陽が変化する速度が大きくなりすぎてイオンが拡散できなくなってしまう。そのために電極の陰陽が変化する周波数より大きい周波数の振動エネルギーを加えるとイオンが拡散できるようになる。それでも加えられる振動エネルギーの周波数は上述のように1 MHz以下が好ましいので、高周波の電圧も1 MHz以下にすべきである。このようにして導電体を入れた水溶液中に水素ガスを振動エネルギー又は電気エネルギー乃至その双方を加えながら吹き込むと、水溶液中の溶存酸素量は次第に減少し最後には0にすることが出来る。これに対して水素ガスを水に吹き込んだだけでは溶存酸素量はほとんど変化しない。本発明の水溶液とは水に固体、液体、気体の物質を溶解したものである。また溶存酸素とは分子酸素、オゾン、あるいはイオン等の活性酸素として水溶液中に溶解したものを含む。導電体の種類、加える電気エネルギー及び振動エネルギーを適当に選べば連続的に処理することが可能であり産業的価値は大きい。

【0005】

【作用】本発明において導電体表面では以下の反応がおこると考えられる。

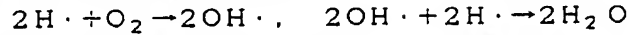


即ち陽極に吸着した水素分子のプロトン化及び引き寄せられたOHイオンの放電と吸着水素分子の反応による水の生成反応がおこる。但し水素吹き込み時には陽極には水素分子が多量吸着しており、体積の大きいOHイオンは陽極に寄りにくく、水素のプロトン化が主反応となる。

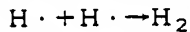


即ち陰極に引き寄せられた水素プロトンの放電と吸着した酸素分子の反応による水の生成と上記プロトンの放電による水素ラジカルの生成がおこる。但し水素吹き込み

時には(1)で生成した水素プロトンが多量陰極に引き寄せられ、体積の大きい酸素はなかなか吸着しにくいので水素ラジカルの生成が主反応となる。従って電極の沖合では水素イオンと水素ラジカルが発生してくる。水素イオンはやがて陰極に引き寄せられて上記(2)の反応をするので結局は水素ラジカルが見かけ上主反応として

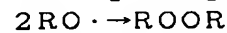
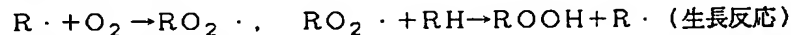
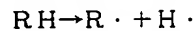


但し $\text{H}\cdot$ 同志が接触すると、下記の停止反応でラジカルはやがて消滅する。

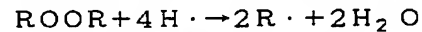
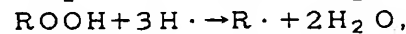
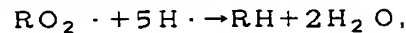


(3) 電気エネルギーを加えぬ場合

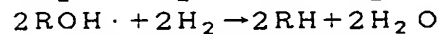
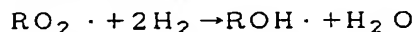
導電体のイオン化傾向が水素より貴であればその表面に吸着した水素分子はイオン化する傾向にあり、水素はプラス、導電体はマイナスに帯電分極する。水溶液中に溶存する酸素分子が導電体に吸着すると酸素分子は導電体からマイナスの電気をもらって酸素マイナスイオンとし



この場合本発明において生成した $\text{H}\cdot$ が上記反応により生成しているラジカル及び酸化物と反応してもとの化合



また溶存水素は ROOH 、 ROOR は還元しにくい $\text{RO}_2\cdot$ ラジカルとは反応して RH に還元する可能性はあると考えられる。



なお水素を吹き込む場合加圧にすることができれば溶存水素量が圧力に比例して増えるので溶存酸素の除去反応を加速することができる。

【0006】

【実施例】

第1例

直径が10mmの中空ポリエステルボールに金を厚みにして約0.12μ機械めっきしたものを導電体として用いた。直径が360mm高さが2000mmで内容積が200lのステンレス製の圧力容器に上記ボールを80000個占有体積で約21%を充填し、これに発振周波数36kHz出力12kWの超音波をかけられるよう設計した。この容器に上部から水溶液を流し、下部から水

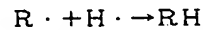
生成していることになる。交流の電圧をかけた場合には瞬間的には上記(1)、(2)の反応がおこるが電極が交互に変わるので水素プロトンはほとんど動かぬ状態になり、やはり水素ラジカルが生成することになる。このようにして生成した水素ラジカルは溶存酸素と反応して水を生成する。

で帯電する。ここで帯電した水素プラスイオンと酸素マイナスイオンが導電体表面で近づく結合放電して水分子となって導電体表面より離脱する。この際に特に超音波のエネルギーを加えると、分極し易くなり又イオン及び分子の拡散が大きくなるので上記の反応を大幅に加速することができる。ところで飲料中の溶存酸素が内容物の有機化合物(RH)を変質劣化させるのは、自動酸化により下記のようにラジカルが生成して内容の有機化合物を酸化していくためと考えられる。

(開始反応)

(停止反応)

物RHに還元し酸化を停止させる。



素ガスを吹き込み、水溶液中を通過して上部に逃げた水素はポンプを用いて又吹き込むよう循環使用した。この容器を直列に5基並べ、始めの容器で処理された水溶液は次の容器で同様に処理できるようパイプでつなげて連属処理装置とした。水溶液中の溶存酸素の除去率を測定するために各容器の出口のパイプに試料採取口を取り付け溶存酸素量を測定した。熟成の終了したビールの溶存酸素を上記の装置を用いて除去するために下記の条件で処理を行った。下記は各容器毎の条件である。

ビール流速: 0.8kl/min.

水素吹き込み: 流量: 12l・kg/cm²/min. 圧力: 1.8kg/cm²

超音波発振: 36kHz, 12kW

ビール液温: 0.5℃

このような処理を連続して行い定常状態になった後、各容器1、2、3、4、5の出口の溶存酸素濃度を測定したところ表1に示す結果がえられた。

表1 各容器出口の溶存酸素濃度

酸素濃度測定箇所	酸素濃度 (mg/l)
熟成終了直後(処珔前)	1.24
容器1出口	0.45
容器2出口	0.18
容器3出口	0.07
容器4出口	0.03
容器5出口	0.00

上記において容器5の出口では酸素濃度がほぼ0となり、新鮮なビールを長期間にわたって保存できるようになる。

【0007】第2例

オゾンを用いて殺菌処理した水道水を連続的に溶存酸素の除去ができるように上記第1例の容器を3基直列に繋いで処理を行った。導電体としチタンの金網(200メッシュ)にパラジウムを約0.25μめっきしたものを高さ1.8mの円柱形に、円の径は80mmから20mmずつ大きくして100mm、120mm、140mm、……280mm、300mm、320mmの大きさに造り、これらを金網間距離が10mmとなるように

水道水流速 : 0.24kl/min.

水素吹き込み : 流量 : 10.8l・kg/cm²/min. 圧力 : 1.2kg/cm²

超音波発振 : 28kHz, 12kW

電極付与電力 : 10kHz, 10V, 2.1±0.6A

このような処理を連続して行い、定常状態になった後各容器1、2、3、の出口の溶存酸素濃度を測定したところ表2に示す結果がえられた。

表2 各容器出口の溶存酸素濃度

酸素濃度測定箇所	酸素濃度 (mg/l)	オゾン濃度 (mg/l)
処理前	11.80	2.25
容器1出口	3.34	0.08
容器2出口	0.86	0.00
容器3出口	0.00	0.00

※ 酸素濃度の測定値にはオゾン濃度も含まれる

上記のように容器3の出口においては酸素濃度及びオゾン濃度がほぼ0になり、この処理で人体に無害な水道水とすることができる。

【0008】

【発明の効果】実施例の第1例に示しているように、ビールにおいてはこの方法によって溶存酸素濃度をほとんど0にすることができるので、ビールの風味、香りが酸素によって変質することがなくなり、その新鮮さを容器に詰めることにより長期間にわたって保存することができる。また同様に果実、野菜ジュース、茶、牛乳等も従来手つかずだった溶存酸素が除去でき、これまでよりも

同心円状に上記容器中に設置した。各金網の円柱体はパラジウムめっきしたチタン線で連結し導電できるようにした。水素は容器の底中央部から吹き込み水素の気泡が電極となる金網に良く接触するように円柱体縦金網間にリイロンの不織布をはさんだ。容器内の金網及びナイロン不織布の体積占有率は18.6%であった。上記水道水を容器上部から流し、水素は容器底部から吹き込んで未反応の水素は回収循環使用した。各容器は第1例と同様にパイプで連続処理ができるようにした。各容器出口のパイプに試料採取口を取り付け溶存酸素濃度を測定した。水道水の溶存酸素除去連続処理の各容器毎の条件は以下である。

一段と優れた新鮮さの長期保存法を提供できるものである。実施例第2例に示したように、水道水においては人体に有害な溶存オゾンが除去でき、またこの水は溶存酸素がほとんど0であるので金属の腐食を抑制することができ、ボイラー、スチーム等特に高温の循環水を使用する金属機器の寿命をより長くすることができる。実施例で示したように水素は循環使用でき、その消費量は溶存酸素と理論上反応する量と水溶液に溶解する量の僅かな量で済み経済的である。また連続的に処理できるので、その産業上の利用価値は大きい。

THIS PAGE BLANK (USPTO)